

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-255877

(43)Date of publication of application : 21.09.1999

(51)Int.Cl.

C08G 63/78
C08G 63/06

(21)Application number : 10-065294

(71)Applicant : JAPAN STEEL WORKS LTD:THE

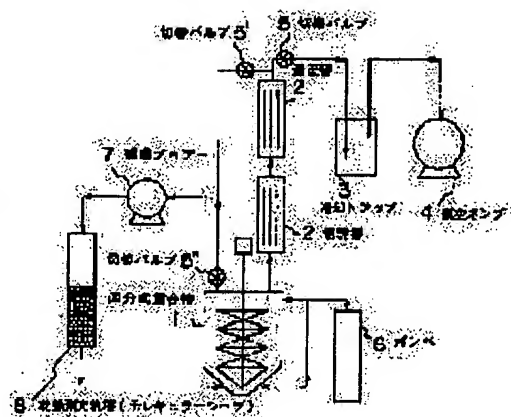
(22)Date of filing : 16.03.1998

(72)Inventor : HASHIMOTO NORIAKI
SUMIHIRO YUKIHIRO
KOYANAGI KUNIIHIKO
FUKUSHIMA TAKESHI
MASUOKA HIROKATSU**(54) PREPARATION PROCESS AND PREPARATION DEVICE OF POLYLACTIC ACID**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently and inexpensively prepare in a short time a high- molecular weight polylactic acid by increasing the polycondensation reaction rate and shifting the reaction equilibrium towards the chain-linking reaction.

SOLUTION: In the intermediate and/or final stage of a polycondensation reaction for preparing a polylactic acid from a lactic acid monomer, polycondensation reaction is carried out while carrying out a cycle process wherein water, a lactide and a solvent generated in a reaction tank 1 are passed through a reflex pipe 2 and a desiccant-filled column 8 using a carrier gas inactive against these to remove only the water and wherein the rest are returned to the reaction tank 1.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

11.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3270826

[Date of registration]

18.01.2002

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-255877

(43)公開日 平成11年(1999)9月21日

(51) Int.CL⁶

C O S G 63/78

63.06

識別記号

PI

C O 8 G 63/78

69/06

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 5 頁)

(21) 出版番号 特願平10-65294

(22)出願日 平成10年(1998)3月16日

(71) 出席人 000004215

株式会社日本製鋼所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72) 發明者 橋本 憲明

広島県広島市安芸区船越南1丁目6番1号

株式会社日本製鋼所内

(72) 發明者 炭藏 幸弘

広島県広島市安芸区船越南1丁目6番1号

株式会社日本興鋼所内

(72)發明者 小柳 邦彦

店島県店島市安芸区船越南1丁目6番1号

株式会社日本製鋼所内

(74) 代理人 弁理士 有智 三幸 (外3名)

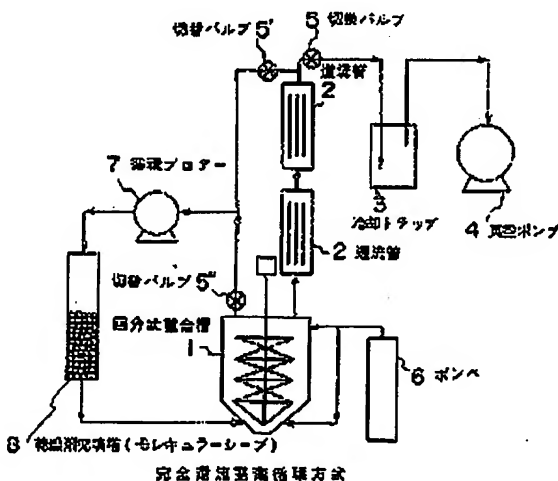
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸の製造方法及び製造装置

(57)【要約】

【解決手段】 乳酸モノマーからポリ乳酸を製造する重縮合反応の中間及び／又は最終段階において、反応槽から発生する水、ラクチド及び溶媒を、これらに不活性なキャリアーガスにより、還流管、乾燥剤充填塔を通過させ、水だけを除去し再び反応槽に戻す循環を行いつつ重縮合反応を行うことを特徴とするポリ乳酸の製造方法及び製造装置。

【効果】 高分子量のポリ乳酸を工業的に有利に製造し得る。



BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平11-255877

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸モノマーからポリ乳酸を製造する重縮合反応の中間及び／又は最終段階において、反応槽から発生する水、ラクチド及び溶媒を、これらに不活性なキャリアーガスにより、還流管、乾燥剤充填塔を通過させ、再び反応槽に戻る循環を行いつつ重縮合反応を行うことを特徴とするポリ乳酸の製造方法。

【請求項2】 溶媒を使用しないことを特徴とする請求項1記載のポリ乳酸の製造方法。

【請求項3】 加圧又は減圧系で重縮合反応を行うことを特徴とする請求項1又は2記載のポリ乳酸の製造方法。

【請求項4】 反応槽と、これにキャリアーガスを供給するポンプと、反応槽からポンプ及び乾燥剤充填塔を通過し再び反応槽へ戻る循環系装置を有するポリ乳酸の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生分解性プラスチックとして有用なポリ乳酸の製造方法及び製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】乳酸を原料とするポリ乳酸は、容易に加水分解や熱分解により乳酸の環状二重体たるラクチドになるため、ケミカルリサイクルができ、更に地中や海中あるいはコンポスト中で炭酸ガスと水に分解されることや、透明性や剛性に優れること及び他の生分解性の物質と共重合させて種々のグレードのポリマーの設計が可能であることから、医療用材料のみならず、フィルム、ブロー、繊維や一般の成形品の材料としても注目を集めつつある。

【0003】従来、ポリ乳酸は、環状二重体であるラクチドを開環重合させることによって製造されていた。しかし、この方法はラクチド製造工程や精製工程でのコストが多いためであることから実用化への大きな障害となっている。

【0004】そのため、コスト低減をねらって、乳酸モノマーを直接重縮合させて、ポリ乳酸を製造する方法が提案されている。この方法においては、乳酸のモノマー、ラクチド（プレポリマー）及びポリマー並びに水との間で平衡関係があり、乳酸の重縮合を進めるためには、まず副生する水を系外に除去することと、生成したポリマーの解重合を防止するためラクチドの濃度を一定以上に維持することが必要である。

【0005】しかしながら、従来の方法（特開平6-2

2

の溶媒を必要とする。その結果、精製、循環コストが大きいこと並びに重台終了後に多量の溶媒が製品ポリマーに残留し、その分離精製にコストが多額にかかること等の問題があった。また、反応系を真空引きするため、反応機、周辺機器及び配管の機密を保つ必要から装置、配管のコストが大きくなる等の問題もあった。更に、反応の中間及び最終段階において従来の真空系では、真空ポンプの排気中にラクチドや溶媒の蒸気がその操作温度（反応温度）の蒸気圧分だけ存在し系外へ排出されるため、反応槽中のラクチドの濃度が下がり還元反応速度が相対的に大きくなり、高分子量化の速度が小さいという問題があった。

【0006】そこで、かかる問題を解決する方法として本出願人は、反応系を高真空に保つ際、反応系外に排出される水、ラクチド、溶媒及び乳酸低分子化合物のうち、水以外のものを還流装置で冷却液化して、還流させる方法を開発し、既に特許出願（特開平8-143649号公報）した。加えて、この還流方法を更に効率よくするための特許出願（特開平8-258404号公報）も行った。

【0007】しかしながら、これら方法でも、ラクチドの還流は満足できるものではなかった。すなわち、ラクチドは約95℃の融点であるため、還流装置内で強冷すると結晶化してしまう。従って、マイルドな冷却としなければならないが、これでは、水と共にラクチドの系外の流出が避けられない。この結果高分子量のポリ乳酸が得られ難くなる。

【0008】これに対し、強冷却することにより、還流装置でラクチドの結晶を生じせしめ、結晶のまま反応液内に還流することも考えられるが、ラクチドの昇華による蒸気圧があり、ラクチドの系外への流出は避けられないこと、及び結晶の掻き取り工程に問題があり、還流効率の低下は避けられない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、このようなラクチドの流出がなく、高分子量のポリ乳酸を工業的に有利に製造し得る方法及び装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】斯かる実状に鑑み、本発明者らは鋭意研究を行った結果、重縮合反応の中間及び／又は最終段階において、反応系を真空系とせず、水、ラクチド及び溶媒を、これらに不活性なキャリアーガスにより循環させ、乾燥剤充填塔により水分を除去すれば、密閉系で反応を進めることができ、ラクチド等の溶

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特開平11-255877

3

これらに不活性なキャリアーガスにより還流管、乾燥剤充填塔を通過させ、再び反応槽に戻す循環を行いつつ重縮合反応を行うことを特徴とするポリ乳酸の製造方法を提供するものである。

【0012】また、本発明は、反応槽と、これにキャリアーガスを供給するポンプと、反応槽からポンプ及び還流管、乾燥剤充填塔を通過し再び反応槽へ戻る循環系装置を有するポリ乳酸の製造装置を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に用いる乳酸は、D-体、L-体などの光学活性体又は光学活性を持たないD、L-体及びこれらの混合物のいずれでもよく、好ましくは純度が85%以上のものを用いる。これらは、まず従来法により重合反応を行う。具体的には、例えば図1に示す如く装置を用い、原料である乳酸を回分式の重合槽に仕込み槽内を窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガスで置換した後、加熱、減圧下で重合反応を行う。

【0014】乳酸の重縮合反応を行う際の反応温度は140～180℃が好ましく、150～175℃が更に好ましい。反応温度が低すぎると反応が十分に進行せず、逆に高すぎると解重合反応が起こりラクチドの生成が著しくなるので好ましくない。

【0015】また、減圧レベルは反応槽内において好ましくは0.1～100mmHg、更に好ましくは1～50mmHgの範囲となるように設定する。これ以上減圧レベルを低く(<0.1mmHg)させることは、反応槽の構造やポンプの排気能力から考えると難しく、また水の留去と共に乳酸モノマーの留去も起こるため好ましくない。逆に減圧レベルを高く(>100mmHg)すると、遊離水や反応副生水が留去され難くなるので適当ではない。

【0016】乳酸の脱水重縮合において、その反応速度を高めるためには副生水を迅速に系外へ留去させることが重要である。このため、還流管2、2と冷却トラップ3を介し真空ポンプ4で重合槽の気相から真空引きを行う。これにより重合槽内の乳酸中の水分が除去され、それに伴って乳酸が重縮合し徐々に高分子化していく。ここで用いる還流管は多管式熱交換器や管内に逆ネジ方向のらせん型もしくはスクリュ型の抵抗体を設けた二重管であり、反応槽の上蓋部に取り付けた形で使用する。また、管内の温度は冷却水、もしくは熱媒や熱水を循環させることにより好ましくは30～120℃、より好ましくは40～100℃に制御する。なお、このとき還流管内の減圧度は好ましくは0.1～50mmHg、より好ましくは1～30mmHgに調節する。

【0017】ラクチドの還流にあたっては、還流管内が

4

【0018】溶媒の添加量は、反応で生じる乳酸オリゴマー100重量部に対し好ましくは5～50重量部、更に好ましくは7～30重量部の範囲である。添加量が5重量部未満の場合は、溶媒がラクチドの還流やポリマーの溶融粘度低下に十分作用せず、逆に50重量部を超えると、ポリマー中から溶媒を除去することが困難になると共に除去のコストが大きくなり好ましくない。

【0019】上記方法により反応を進めて行き、ポリ乳酸の分子重Mwが3～6万位になると、重縮合が進んでも発生する水の量が極端に減少してくる。この段階になると本来除去したい水分が、還流により完全に反応系に返したいラクチドや溶媒中に溶解平衡濃度あるいは共沸組成濃度で留まり、系外に留去することが非常に困難となり、分子重の増大速度が著しく低下する。このため数平均分子重が10万程度で頭打ちとなり、これ以上の高分子量のポリ乳酸を得ることは困難となる。

【0020】そこで、切換バルブ5を閉じ、5'を開けると、重合槽1から発生するラクチド、溶媒、水等が、ポンプ6から供給されるキャリアーガスと共に循環ブローワ7等のポンプにより吸い上げられ、更に、これらは乾燥剤充填塔8へ送られる。このとき、還流管2の設定温度は従来より高目にして、低沸点である水は還流されずに、高沸点のラクチドや溶媒は還流するように調節する。この理由は、ラクチドや溶媒があまりにも多量にモレキュラーシーブ充填塔に行くと、水の吸着に悪影響を及ぼすからである。乾燥剤充填塔では、水分が完全に除去される。ここで用いる乾燥剤としては、シリカゲル、塩化カルシウム等もあるが、モノキュラシーブが好ましい。乾燥剤充填塔から出たラクチド等は再び重合槽1内に戻され、重合反応に供される。このようにラクチド等が循環することにより、分子重が10万を超えるポリ乳酸の製造が可能となる。

【0021】重縮合反応の中間及び／又は最終段階においては、触媒を用いることができる。この触媒としては、塩化第一スズ、オクチル酸スズ、酸化アンチモン等の金属系酸触媒を挙げることができる。これらの触媒は、単独でも用いるが、テトラヒドロフラン、乳酸ブチル、クロロホルム、アセトン、キシレン、エタノール、ベンゼン等の溶媒に完全溶解させた後、反応液に添加することが望ましい。この触媒添加操作は、反応液の温度が高い段階で行うと、反応液である乳酸オリゴマーの解重合触媒として作用し、ラクチドの生成を促す原因となるため注意しなければならない。触媒の使用量は、反応液である乳酸オリゴマー100重量部に対して0.001～1.0重量部、更に好ましくは0.2～0.5重量部

BEST AVAILABLE COPY

(4)

特開平11-255877

5

ら、遊離水が完全に除去された乳酸オリゴマー中に添加するのが望ましいことによる。

【0023】乳酸ポリマーは、その重量平均分子量が5万以上になるまで反応を行うことが好ましい。これは重量平均分子量が50,000未満だとインフレーションフィルム成形やブロー成形、二軸延伸フィルム成形、射出成形など、各種成形加工用の原料として必要とされる熔融粘度を有さないことから不適であることによる。

【0024】

【実施例】以下に、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0025】実施例1、2、比較例1、2

図1に示す装置を用い、下記表1、2に示す条件でポリ乳酸を製造した。結果のデータも同表に示す。なお比較例は、図2に示す装置を用い表1、2に示す条件で反応を行った。

【0026】

【表1】

項目	実施例1	比較例1
モノマー仕込量 kg	7.5	7.5
重縮合温度 ℃	160	160
重縮合圧力 mmHgABS.	830~860	~740~730
重縮合時間 Hr	20	20
ポリマー収率 %	98	75
製品分子重 (kDa)	14.5万	10.0万
攪拌機回転数 RPM	100	100

【0027】

【表2】

*

6

項目	実施例2	比較例2
モノマー仕込量 kg	7.5	7.5
重縮合温度 ℃	160	160
重縮合圧力 mmHgABS.	-700~-690	-740~-730
重縮合時間 Hr	20	20
ポリマー収率 %	98	75
製品分子重 (kDa)	15.5万	10.0万
攪拌機回転数 RPM	100	100

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、直接重縮合法によるポリ乳酸の製造において、水は完全に系外に除去でき、かつラクチド、溶媒は完全に反応溶液中に還流することが可能になるので、重縮合反応速度を大きくし、反応平衡を鎖結台反応に移行せしめ、短時間で効率良く、安価に高分子量のポリ乳酸を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明のポリ乳酸の製造装置を示す図である。

【図2】従来法のポリ乳酸の製造装置を示す図である。

【符号の説明】

1：回分式重合槽

2：還流管

3：冷却トラップ

4：真空ポンプ

5：切換バルブ

5'：切換バルブ

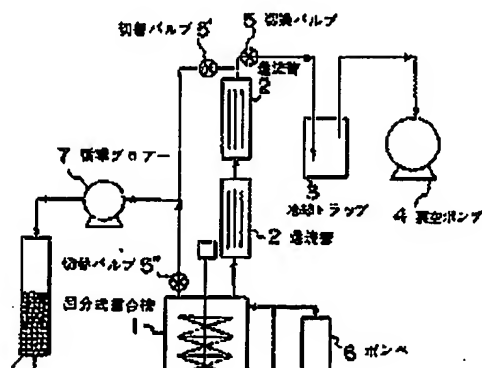
5''：切換バルブ

30 6：ボンベ

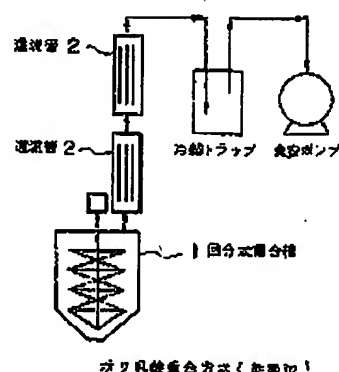
7：循環ブローア

* 8：乾燥剤充填塔

【図1】



【図2】



BEST AVAILABLE COPY

(5)

特開平11-255877

フロントページの続き

(72)発明者 福島 武
広島県広島市安芸区船越南1丁目6番1号
株式会社日本製鋼所内

(72)発明者 舛岡 弘勝
広島県広島市鏡山1-4-1 広島大学
工学部内

BEST AVAILABLE COPY